

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-94520

(P2003-94520A)

(43)公開日 平成15年4月3日 (2003.4.3)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ナーマコード ⁸ (参考)
B 2 9 C 61/06		B 2 9 C 61/06	3 E 0 6 7
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	B 3 E 0 8 6
B 6 5 D 65/02		B 6 5 D 65/02	E 4 F 0 7 1
65/28		65/28	4 F 1 0 0
/1/08		71/08	A 4 F 2 1 0

審査請求 未請求 請求項の数13 O.L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-296561(P2001-296561)

(71)出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(22)出願日 平成13年9月27日 (2001.9.27)

(72)発明者 戸谷 英樹

千葉県市原市五井南海岸6 電気化学工業
株式会社千葉工場内

(72)発明者 黒川 鈎也

千葉県市原市五井南海岸6 電気化学工業
株式会社千葉工場内

(72)発明者 佐藤 英次

千葉県市原市五井南海岸6 電気化学工業
株式会社千葉工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 热収縮性フィルム

(55)【要約】

【課題】 良好的な収縮性能と耐自然収縮性を有し、かつミシン目切れ性の良好的な熱収縮性(多層)フィルムおよび熱収縮性ラベルを提供する

【解決手段】 ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体またはそれを主体とするブロック共重合体組成物からなるフィルムを延伸してなるミシン目切れ性の良好的な熱収縮フィルム。ブロック共重合体またはそれを主体とするブロック共重合体組成物のモルフォロジーはゴム相とプラスチック相を含み、ラメラまたはブロック共重合体のゴム相がロッドもしくは15nm以上の粒径の粒子で存在したものであることが好ましい

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体またはそれを主体とするブロック共重合体組成物からなるフィルムを延伸してなるミシン目切れ性の良好な熱収縮性フィルム。

【請求項2】 ブロック共重合体またはそれを主体とするブロック共重合体組成物のモルフォロジーがゴム相とプラスチック相を含み、ラメラまたはブロック共重合体のゴム相がロッドもしくは15nm以上粒径の粒子で存在したものであることを特徴とする請求項1記載の熱収縮性フィルム。

【請求項3】 ブロック共重合体またはそれを主体とするブロック共重合体組成物が下記の(a)及び、必要に応じて(b)を含有するものであることを特徴とする請求項1または2記載の熱収縮性フィルム

(a) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの質量比が50:50~90:10、ビニル芳香族炭化水素のブロック率が85%以下であるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体、(b) 下記の(i)~(v)から選ばれた少なくとも一種のビニル芳香族炭化水素系重合体。

(i) (a)とは異なるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体 (ii) ビニル芳香族炭化水素系重合体

(iii) ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸からなる共重合体

(iv) ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体

(v) ゴム変性スチレン系重合体
(但し、前記(iii)及び(iv)においてビニル芳香族炭化水素とビニル芳香族炭化水素と共に重合しているコモノマーの質量比は5~99:95~1である。)

【請求項4】 (a)と(b)の質量比が組成物全体を100として20~100:0~80であることを特徴とする請求項3記載の熱収縮性フィルム

【請求項5】 (a)及び(i)がスチレン-ブタジエンブロック共重合体であり、(ii)がポリスチレン、(iii)がスチレン-メタクリル酸共重合体、(iv)がスチレン-n-ブチルアクリレート共重合体、スチレン-メチルメタクリレート共重合体、及びスチレン-n-ブチルアクリレート-メチルメタクリレート共重合体から選ばれた少なくとも1種の重合体、(v)が耐衝撃性ゴム変性スチレン樹脂であることを特徴とする請求項3または4記載の熱収縮性フィルム。

【請求項6】 少なくとも1つの層が請求項1~5のいずれか1項記載のブロック共重合体またはそれを主体とするブロック共重合体組成物で形成されることを特徴とするミシン目切れ性の良好な熱収縮性多層フィルム

【請求項7】 三層以上である場合の少なくとも1つの外層または二層である場合の他層が下記の(i)から

形成された層であることを特徴とする請求項6記載の熱収縮性多層フィルム。

(i) 下記の(i)~(v)から選ばれた少なくとも一種のビニル芳香族炭化水素系重合体、

(ii) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体

(iii) ビニル芳香族炭化水素重合体

(iv) ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸からなる共重合体

(v) ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体

(vi) ゴム変性スチレン系重合体

(但し、前記(iii)及び(iv)においてビニル芳香族炭化水素とこのビニル芳香族炭化水素と共に重合しているコモノマーの質量比は5~99:95~1である。)

【請求項8】 少なくとも1つの外層または二層である場合の他層がスチレン-ブタジエンブロック共重合体、ポリスチレン、スチレン-n-ブチルアクリレート共重合体、スチレン-n-ブチルアクリレート-メチルメタクリレート共重合体、耐衝撃性ゴム変性スチレン系樹脂、MBS樹脂およびMABS樹脂から選ばれた少なくとも1種の重合体成分で形成された層であることを特徴とする請求項6記載の熱収縮性多層フィルム

【請求項9】 热収縮率が70°C 10秒間で10%以上であることを特徴とする請求項1~8のいずれか1項記載の熱収縮性フィルムまたは熱収縮性多層フィルム。

【請求項10】 自然収縮率が40°C 7日間で2.5%以下であることを特徴とする請求項1~9のいずれか1項記載の熱収縮性フィルムまたは熱収縮性多層フィルム

【請求項11】 請求項1~10のいずれか1項記載の熱収縮性フィルムまたは熱収縮性多層フィルムからなることを特徴とする熱収縮性ラベル。

【請求項12】 請求項1~10のいずれか1項記載の熱収縮性フィルムまたは熱収縮性多層フィルムからなることを特徴とするミシン目入り熱収縮性ラベル。

【請求項13】 請求項11または12記載の熱収縮性ラベルで被覆された容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、良好な熱収縮性、耐自然収縮性を有し、かつミシン目切れ性の良好な熱収縮性(多層)フィルムおよび熱収縮性ラベルに関する

【0002】

【従来の技術】従来、容器の収縮包装や収縮ラベルとして用いられる熱収縮性フィルムには、熱収縮性や収縮後の仕上がりがよく、廃棄の際にもボリ塩化ビニルのような環境汚染問題のない点から、スチレン-ブタジエン系ブロック共重合体を成形したフィルムが用いられている。また、リビングアニオン重合により、有機溶媒中で

アルキルリチウムを開始剤としてビニル芳香族炭化水素と共役ジエンをブロック共重合させると、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの質量比あるいは添加方法を変えるなどの方法によって共重合体の構造を多様化でき、種々の物性を有するブロック共重合体が得られることが知られており、以下のようにこれらを用いた熱収縮性フィルムが知られている。例えば、特開昭59-49938号公報には、スチレン-ブタジエンブロック共重合体と他のスチレン-ブタジエン共重合体、ポリスチレン系重合体、ゴム変性スチレン系重合体からなる特定のポリスチレン組成物をインフレーション法で、かつ单一操作で分子配向を促進させることにより、高抗張力耐衝撃性、伸度を有し透明で高光沢の包装材料として好適な熱収縮性フィルムが得られることが記載されている。また、特開平7-144365号公報には、全重合体中のブタジエンブロックが4~35%であるスチレン-ブタジエンブロック共重合体、またはこれとポリスチレン系重合体との混合物を、特定の条件で延伸した2軸延伸フィルムであり0°Cにおける縦方向の引張破断伸度10%以上である、耐破断性、収縮特性及び剛性に優れたスチレン系収縮フィルムが記載されている。しかしながら、従来用いられているスチレン系の熱収縮性ラベルでは、良好な熱収縮性能と耐自然収縮性を有するものの、使用後のラベルを剥がす際のミシン目切れ性については満足出来るレベルではなくその改善が望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような状況を踏まえ、良好な収縮性能と耐自然収縮性を有し、かつミシン目切れ性の良好な熱収縮性(多層)フィルムおよび熱収縮性ラベルを提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体を主体とする熱可塑性樹脂またはその組成物からなるフィルムを延伸してなる、良好な収縮性能と耐自然収縮性を有し、かつミシン目切れ性の良好な熱収縮性(多層)フィルムおよび熱収縮性ラベルを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち本発明は、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体を主体とする熱可塑性樹脂またはその組成物からなるフィルムを延伸してなるミシン目切れ性の良好な熱収縮(多層)フィルムおよび熱収縮性ラベルである。また、本発明はブロック共重合体のモルフォロジーがゴム相とプラスチック相からなり、ラメラまたはブロック共重合体のゴム相がロッドもしくは15nm以上、好ましくは20nm以上200nm以下の粒径の粒子で存在したものであることが好ましく、更に好ましくは20nm以上100nm以下である。なお、透過型電子顕微鏡写真で観察する際の試料としてはブロック共重合体またはそれを主体とするブロック共重合体組成物のペレットを押出方向と垂直方向に切削したものを使用することができる。

に応じて(b)を含有するブロック共重合体組成物を延伸してなる熱収縮(多層)フィルムおよび熱収縮性ラベルであることが好ましい。

(a)ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの質量比が50~50~90~10、ビニル芳香族炭化水素のブロック率が85%以下であるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体、(b)下記の(i)~(v)から選ばれた少なくとも一種のビニル芳香族炭化水素系重合体、

(i) (a)とは異なるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体 (ii) ビニル芳香族炭化水素重合体

(iii) ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸からなる共重合体

(iv) ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体 (v) ゴム変性スチレン系重合体

(但し、前記(iii)及び(iv)においてビニル芳香族炭化水素とこのビニル芳香族炭化水素と共重合しているコモノマーの質量比は5~9:95~1である。)また、本発明は少なくとも一つの層が上記のブロック共重合体組成物で形成されている熱収縮性多層フィルムおよび熱収縮性ラベルである。

【0006】以下に本発明を詳細に説明する。本発明の熱収縮性フィルム、熱収縮性ラベルおよび多層である場合の本発明のブロック共重合体またはそれを主体とするブロック共重合体組成物のモルフォロジーは超薄切片法による透過型電子顕微鏡写真で観察することができる。本発明のブロック共重合体またはそれを主体とするブロック共重合体組成物のモルフォロジーがゴム相とプラスチック相からなり、ラメラまたはブロック共重合体のゴム相がロッドもしくは15nm以上、好ましくは20nm以上200nm以下の粒径の粒子で存在したものであることが好ましく、更に好ましくは20nm以上100nm以下である。なお、透過型電子顕微鏡写真で観察する際の試料としてはブロック共重合体またはそれを主体とするブロック共重合体組成物のペレットを押出方向と垂直方向に切削したものを使用することができる。

【0007】本発明で使用される(a)ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体に用いられるビニル芳香族炭化水素としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等を挙げることができるが、特に一般的にはスチレンが挙げられる。

【0008】本発明で使用される(a)のブロック共重合体の製造に用いられる共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソブレン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,

3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン等が挙げられるが、特に一般的なものとしては、1, 3-ブタジエン、イソブレンが挙げられる。

【0009】前記のビニル芳香族炭化水素と共にジエンの質量比は、50/50～90/10であり、好ましくは70/30～85/15である。ビニル芳香族炭化水素の質量比が50質量%未満ではフィルムの剛性が、90質量%を超えるとフィルム製造時の延伸温度が高くなり、またフィルムの熱収縮性が劣るので実用に供せない。

【0010】本発明で用いるブロック共重合体の構造および各ブロック部分の構造は、特に限定されない。ブロック共重合体の構造としては、ビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロック、共役ジエンを主体とする重合体ブロックからなる例えは直線型、星型等のブロック共重合体がある。また、ビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックあるいは共役ジエンを主体とする重合体ブロック中に共重合されているビニル芳香族炭化水素は重合体ブロック中に均一に分布していくても、テーパー（漸減）状に分布していくてもよい。

【0011】(a)のブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素のブロック率は85%以下であり、特に好ましくは25～85%である。ブロック率が25%未満であるとフィルムの剛性が低下し、85%を超えると熱収縮性が低下するくらいがある。なお、ビニル芳香族炭化水素のブロック率は次式により求めたものである。即ち、ブロック率(%) = (W1/W0) × 100である。ここでW1は共重合体中のビニル芳香族炭化水素のブロック重合鎖の質量、W0はブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素の全質量を示す。また、前記式中のW1は、ブロック共重合体を公知文献「ラバーケミストリー アンド テクノロジー (Y. TANAKA, et al., RUBBER CHEMISTRY AND TECHNOLOGY)」58, 16頁(1985)に記載の方法でオゾン分解し、得られたビニル芳香族炭化水素重合体成分をゲルバーミエーションクロマトグラフ(以下GPCと略す)測定して、クロマトグラムに対応する分子量を、標準ポリスチレン及びスチレンオリゴマーを用いて作成した検量線から求め、数平均分子量3,000を超えるものをピーク面積より定量して求めた。検出器として波長を254 nmに設定した紫外分光検出器を使用した。

【0012】本発明で使用される(a)のブロック共重合体の数平均分子量は40,000～500,000が好ましく、特に好ましくは80,000～300,000である。40,000未満ではブロック共重合体組成物の十分な剛性と耐衝撃性が得られず、また、500,000を越えると加工性が低下してしまうため好ましくない。なお、本発明におけるブロック共重合体の数平均分子量は、ゲルバーミエーションクロマトグラフ(以下

GPCと略す)を用いて常法に従って求めた。

【0013】次に、本発明の(a)のブロック共重合体の製造について説明する。(a)のブロック共重合体は、有機溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤としてビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンのモノマーを重合することにより製造できる。有機溶媒としてはブタン、ベンタン、ヘキサン、イソベンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、あるいはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素などが使用できる。

【0014】有機リチウム化合物は、分子中に1個以上のリチウム原子が結合した化合物であり、例えはエチルリチウム、n-ブロビルリチウム、イソブロビルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウムのような単官能有機リチウム化合物、ヘキサメチレンシリチウム、ブタジエニルシリチウム、イソブレニルシリチウムのような多官能有機リチウム化合物等が使用できる。

【0015】本発明に用いられるビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンは、前記したものを使用することができ、それぞれ1種又は2種以上を選んで重合に用いることができる。そして、前記の有機リチウム化合物を開始剤とするリビングアニオン重合では、重合反応に供したビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンはほぼ全量が重合体に転化する。

【0016】本発明において(a)のブロック共重合体の分子量は、モノマーの全添加量に対する開始剤の添加量により制御できる。また、(a)のブロック共重合体のオゾン分解後のビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量は、開始剤と单量体の比、及びビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの比により制御できる。

【0017】(a)のブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素のブロック率は、ビニル芳香族炭化水素と共にジエンを共重合させる際のランダム化剤の添加量により制御できる。ランダム化剤としては主としてテトラヒドロフラン(THF)が用いられるが、その他のエーテル類やアミン類、チオエーテル類、ホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウム又はナトリウムのアルコキシド等も使用できる。

【0018】ランダム化剤の適當なエーテル類としてはTHFの他にジメチルエーテル、ジエチルエーテル、シフェニルエーテル、ジエチレングリコールシメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等が挙げられる。アミン類としては第三級アミン、例えは、トリメチルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミンの他、環状アミン等も使用できる。その他にトリフェニルホスフィン、ヘキサメチルホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸カリウム又はナトリウム等が挙げられる。

ム、カリウム又はナトリウムブトキシド等もランダム化剤として用いることができる。

【0019】ランダム化剤の添加量としては、全仕込モノマー100質量部に対し、0.001~10質量部が好ましい。添加時期は重合反応の開始前でも良いし、共重合鎖の重合前でも良い。また必要に応じ追加添加することもできる。

【0020】その他、機械的にビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを重合缶に連続フィードするか、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを重合缶に交互に少量ずつ分添することによってもブロック率は制御できる。

【0021】このようにして得られたブロック共重合体は、水、アルコール、二酸化炭素などの重合停止剤を、活性末端を不活性化させるのに充分な量を添加することにより、不活性化される。得られたブロック共重合体溶液より共重合体を回収する方法としては、メタノール等の貧溶媒により析出させる方法、加熱ロール等により溶媒を蒸発させて析出させる方法（ドラムドライヤ法）、濃縮器により溶液を濃縮した後にペント式押出機で溶媒を除去する方法、溶液を水に分散させ、水蒸気を吹き込んで溶媒を加熱除去して共重合体を回収する方法（スチームストリッピング法）等、任意の方法が採用できる。

【0022】本発明で使用する（b）の重合体は、下記の（i）～（v）から選ばれた少なくとも一種のビニル芳香族炭化水素系重合体である。

（i）（a）とは異なるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体

（i i）ビニル芳香族炭化水素重合体

（i i i）ビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリル酸からなる共重合体

（i v）ビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリル酸エステルからなる共重合体

（v）ゴム変性スチレン系重合体

（但し、前記（i i i）及び（i v）においてビニル芳香族炭化水素とこのビニル芳香族炭化水素と共重合しているモノマーの質量比は5~99:95~1である。）

【0023】（i）の（a）とは異なるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体としては、上記に示した（v）のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体以外の任意のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンブロック共重合体が用いられる。

【0024】（i i）のビニル芳香族炭化水素重合体としては、前記のビニル芳香族炭化水素の単独重合体または2種以上の共重合体が用いられる。特に一般的なものとしてポリスチレンが挙げられる。

【0025】（i i i）のビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリル酸からなる共重合体は、前記のビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリル酸を重合することによつ

て得られるが、重合には各モノマーをそれぞれ1種または2種以上選んで用いることができる。（メタ）アクリル酸としては、アクリル酸、メタクリル酸が挙げられる。

【0026】（i v）のビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリル酸エステルからなる共重合体は、前記のビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリル酸エステルを重合することにより得られるが、重合には各モノマーをそれぞれ1種または2種以上選んで用いることができる。

【0027】（メタ）アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-*n*-ブチル（または*n*-ブチルアクリレートと記す）、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸（2-エチル）ヘキシル、メタクリル酸メチル（またはメチルメタクリレートと記す）、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸（2-ヒドロキシ）エチル等が挙げられる。

【0028】前記（i i i）または（i v）の共重合体は、ビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリル酸またはビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリル酸エステルの質量比が5~99:95~1、好ましくは40~99:60~1、さらに好ましくは70~99:30~1であるモノマー混合物を重合して得られる。

【0029】（v）のゴム変性スチレン系重合体は、ビニル芳香族炭化水素もしくはこれと共重合可能なモノマーと各種エラストマーとの混合物を重合することによつて得られる。ビニル芳香族炭化水素としては、前記（a）のブロック共重合体の製造で説明したものが用いられ、これと共重合可能なモノマーとしては、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル等が用いられる。また、エラストマーとしては、ブタジエンゴム、スチレン-*n*-ブタジエンゴム、スチレン-*n*-ブタジエンブロック共重合体エラストマー、クロロブレンゴム、天然ゴムなどが用いられる。特に好ましいゴム変性スチレン系重合体としては、耐衝撃性ゴム変性スチレン樹脂（HIPS）が挙げられる。

【0030】なお、MBS樹脂、MBAS樹脂は、まずポリブタジエン又はブタジエンを主成分とするスチレンとの共重合体ゴムラテックスを公知の乳化重合法で製造する。この際に、架橋剤や連鎖移動剤を使用してもよい。次に、MBS樹脂は、このゴムラテックスにスチレン、メチルメタクリレート及び又はアルキルアクリレートを、MBAS樹脂はスチレン、メチルメタクリレート、アクリロニトリル及び又はアルキルアクリレートを添加し、グラフト重合を行うことによって得られるMBS樹脂、MBAS樹脂に使用されるアルキルアクリレートは、前記の（i i i）ビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリル酸エステルからなる共重合体で述べたアルキルアクリレートが挙げられる。

【0031】本発明において、（a）のブロック共重合

体と (b) (i) ~ (v) の重合体の質量比は組成物全體を 100 として 20 ~ 100 : 0 ~ 80 が好ましく、更に好ましくは 40 ~ 100 : 0 ~ 60 であり、特に好ましくは 50 ~ 100 : 0 ~ 50 である (a) のブロック共重合体が 20 質量部未満であると熱収縮性フィルムの収縮性が不足する。

【0032】本発明のブロック共重合体またはそれを主体とするブロック共重合体組成物のモル・フォロジーを、ゴム相とプラスチック相を含み、ラメラまたはブロック共重合体のゴム相がロッドもしくは 1.5 nm 以上の粒径の粒子で存在したものとするためには、ブロック共重合体またはそれを主体とするブロック共重合体組成物中のゴム相とプラスチック相の体積比をそれぞれの場合のゴム相とプラスチック相の相溶性に応じて適性な範囲に制御してやればよい。例えば、本発明のブロック共重合体がいわゆるクリアカットのビニル芳香族炭化水素と共役シエンのブロック共重合体である場合にはビニル芳香族炭化水素ブロックと共役ジエンブロックの体積比を、いわゆる共重合部を有するビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体である場合には、共重合部がゴム相に含まれるかプラスチック相に含まれるかに応じてゴム相とプラスチック相の体積比を、また、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体にボリスチレンを混合した組成物である場合にはビニル芳香族炭化水素ブロックとボリスチレンとの合計と共役ジエンブロックとの体積比を考慮して共重合体組成や組成物の組成を適宜選択すればよい。更に具体的な例を挙げれば、本明細書の実施例 1 に示すような構成のブロック共重合体（組成物）を用いることができる。

【0033】本発明のブロック共重合体組成物には、必要に応じて種々の添加剤を配合することができる。添加剤としては、各種安定剤、加工助剤、耐光性向上剤、軟化剤、可塑剤、帶電防止剤、防疊剤、鉛油、フィラー、顔料、難燃剤、滑剤等が挙げられる。

【0034】上記の安定剤としては、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール等のフェノール系酸化防止剤、トリスノニルフェニルフォスファイト等の燐系酸化防止剤等が挙げられる。加工助剤、耐光性向上剤、軟化剤、可塑剤、帶電防止剤、防疊剤、鉛油、フィラー、顔料、難燃剤等は、一般的な公知のものが挙げられる。また、滑剤としては、メチルフェニルボリシロキサン、脂肪酸、脂肪酸グリセリンエステル、脂肪酸アミド、炭化水素系ワックス等が挙げられる。

【0035】本発明のブロック共重合体組成物は、(a) と (b) を混合することによって得られるが、そ

の混合方法は特に規定はないが、例えばヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、Vブレンダー等でドライブレンドしてもよく、更に押出機で溶融化してペレット化してもよい。あるいは、各重合体の製造時、重合開始前、重合反応途中、重合体の後処理等の段階で、添加してもよい。必要に応じて添加剤を配合する場合は、例えば前記 (a) と (b) にこれら添加剤を更に所定の割合で配合し、前記と同様の混合方法によることができる。

【0036】本発明の熱収縮性フィルムは、上記の組成物を用い、公知の方法、たとえば T ダイ法、チューブラ法で押し出したシート、フィルムを一軸、二軸あるいは多軸に延伸することによって得られる。

【0037】本発明の熱収縮性フィルムは、少なくとも一つの層が上記の (a) と (b) からなるブロック共重合体またはそれを主体とするブロック共重合体組成物組成物で形成されていることが必要であるが、本発明の熱収縮性フィルムが熱収縮性多層フィルムである場合には、最外層の少なくとも一層が上記のブロック共重合体またはそれを主体とするブロック共重合体組成物であり、少なくとも 1 つの外層または二層であるの場合の他層が下記の (b') から形成された層であることが好ましい。

(b') 下記の (i') ~ (v') から選ばれた少なくとも一種のビニル芳香族炭化水素系重合体、

(i') ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体

(i i') ビニル芳香族炭化水素重合体

(i i i') ビニル芳香族炭化水素と (メタ) アクリル酸からなる共重合体

(i v') ビニル芳香族炭化水素と (メタ) アクリル酸エステルからなる共重合体

(v') ゴム変性スチレン系重合体

(但し、前記 (i i i') 及び (i v') においてビニル芳香族炭化水素とこのビニル芳香族炭化水素と共重合しているコモノマーの質量比は 5 ~ 99 : 95 ~ 1 である。)

なお、(b') の (i') は (a) と同じものでもよく (b) の (i) と同様のものでもよい。また、(b') の (i i') ~ (v') の重合体は (b) の (i i) ~ (v) の重合体と同様のものが用いられる。また、

(b') の重合体は上記の (b) の重合体と同一でも異なっていてもよい。内層または二層である場合の他層は、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、ボリスチレン、スチレン-*n*-ブチルアクリレート共重合体、スチレン-*n*-ブチルアクリレート-メチルメタクリレート共重合体、耐衝撃性ゴム変性スチレン系樹脂 (HIPS)、MBS 樹脂、MBA S 樹脂から選ばれた少なくとも 1 種の重合体成分で形成された層であることが更に好ましい。

【0038】本発明の熱収縮性多層フィルムは、表裏層

ル酸からなる共重合体、(i v) ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体、(v) ゴム変性スチレン系重合体を用いた。

【0048】

【表2】

重合体	重合体構造	単量体単位の割合(質量%)	
b 1	ポリスチレン	スチレン	100
b 2	HIPS	ブタジエン	7
		スチレン	93
b 3	スチレン-メタクリル酸 共重合体	メタクリル酸	10
		スチレン	90
b 4	スチレン-n-ブチルアクリレート 共重合体	n-ブチルアクリレート	20
		スチレン	80
b 5	スチレン-メチルメタクリレート 共重合体	メチルメタクリレート	22
		スチレン	78
b 6	スチレン-n-ブチルアクリレート- メチルメタクリレート共重合体	n-ブチルアクリレート	14
		メチルメタクリレート	7
		スチレン	79

【0049】成分(d):表3に示す通りのビニル芳香族炭化水素系重合体を用いた。

【0050】

【表3】

重合体	重合体構造	単量体単位の割合(質量%)	
d 1	スチレン-ブタジエン ブロック共重合体	ブタジエン	22
		スチレン	78
d 2	ポリスチレン	スチレン	100
d 3	スチレン-n-ブチルアクリレート 共重合体	n-ブチルアクリレート	17
		スチレン	83
d 4	MBS	メチルメタクリレート	21
		ブタジエン	45
		n-ブチルアクリレート	2
		スチレン	32
d 5	HIPS	ブタジエン	7
		スチレン	93

【0051】(ロ) フィルムの製造

表1に示した(a)ビニル芳香族炭化水素-共役ジエンブロック共重合体、表2に示した(b)ビニル芳香族炭化水素系重合体、並びに表3に示した(d)ビニル芳香族炭化水素系重合体を用いて、表4に示した各層の原料重合体の配合量(質量部)、層比(%)で熱収縮性多層フィルムを作成した。フィルムは、まず各層に対応する重合体又は重合体組成物を別々の押出機で溶融し、Tダイ内で多層化し、厚さ0.3mmのシートを形成した。その後、東洋精機製作所製の二軸延伸装置を用い表4に示した延伸温度で5倍に横一軸延伸することによって延伸フィルムを作成した。

【0052】表4に各層の原料重合体の配合量(質量部)、層比(%)とともに物性を示した

【0053】なお、ブロック共重合体(組成物)及びフィルムの各物性は下記の方法によった。

(1) ブロック共重合体(組成物)中のゴム粒子の粒径の測定方法

ペレットを押出方向と垂直方向にミクロトームでトリミング、オスミウム酸で染色、水洗、乾燥した後、厚さ20μmに薄片化、透過型電子顕微鏡で観察した(黒色がゴム相)。なおオスミウム酸染色は、4%~4%酸化オスミウム水溶液に40°Cで48時間浸漬することにより行った。

(2) ガラス転移温度(Tg)

重合体組成物のガラス転移温度(Tg)は、損失弾性率を以下の手順に従い動的粘弾性法により測定し、そのピーク値から求めた。

用、中間層用に上記の樹脂を各々押出機で溶融し、それをダイ内又はフィードブロック等で多層化後、一軸、二軸あるいは多軸に延伸することによって得られる。熱収縮性フィルム及び熱収縮性多層フィルムで用いられるダイは、Tダイ、環状ダイ等公知のものが使用できる。一軸延伸の例としては、押し出されたシートをテンターで押し出し方向と直交する方向に延伸する方法、押し出されたチューブ状フィルムを円周方向に延伸する方法等が挙げられる。二軸延伸の例としては、押し出されたシートをロールで押し出し方向に延伸した後、テンター等で押し出し方向と直交する方向に延伸する方法、押し出されたチューブ状フィルムを押し出し方向及び円周方向に同時に延伸する方法等が挙げられる。なお、多層フィルムにおいては内層としては一層である必要はなく、二層以上であっても勿論よい。

【0039】本発明において、延伸温度は60～120°Cが好ましい。60°Cでは延伸時にフィルムが破断してしまい、また、120°Cを越える場合は良好な収縮特性が得られないため好ましくない。特に好ましいのは、フィルムを構成する組成物のガラス転移温度(Tg)に対して、Tg+5°C～Tg+20°Cの範囲である。多層フィルムの場合は、Tgが最も低い層の重合体組成物のTgに対して、Tg+5°C～Tg+20°Cの範囲が特に好ましい。延伸倍率は、特に制限はないが、1.5～8倍が好ましい。1.5倍未満では熱収縮性が不足してしまい、また、8倍を越える場合は延伸が難しいため好ましくない。これらのフィルムを熱収縮性ラベルや包装材料として使用する場合、熱収縮率は70°C 10秒間で10%以上であることが好ましい。熱収縮率が10%未満では収縮時に高温が必要となるため、被覆される物品に悪影響を与えてしまう懼れがある。好ましい熱収縮率は同温度で15%以上である。また、自然収縮率が40°C 7日間で2.5%以下であることが好ましい。また、フィルムの厚さは10～300μmが好適である。

【0040】本発明の熱収縮性フィルム及び熱収縮性多層フィルムの用途としては、熱収縮性ラベル、熱収縮性キップシール等が特に好適であるが、その他、包装フィルム等にも適宜利用することができる。熱収縮性ラベルは、公知の方法により作製することができ、例えば延

伸フィルムを延伸した方向を円周方向にして、溶剤シールすることにより作製することができる。

【0041】本発明のミシン目とはミシン目線状の連続した小孔群であり、熱収縮性ラベルを例に示せば、多数の切り込みが熱収縮ラベルの収縮率の高い方向と直交する方向及び、または平行する方向に刻設されたミシン目であり、熱収縮ラベルで被覆された容器から使用後にラベルを分離する際にその脱離を容易にするために設けられるミシン目線状の連続した小孔群である。また、本発明においてミシン目切れ性が良好であるとは、ミシン目の刻設された熱収縮性フィルムまたは熱収縮性ラベルをミシン目に沿って引き裂き(本願実施例のミシン目切れ性の評価方法を参照)、切れ目がミシン目から外れないことをいう。本発明の熱収縮性フィルムまたは熱収縮性多層フィルムが熱収縮性ラベルとして用いられる場合の容器は、特に限定されないがポリエチレンテレフタレート(PETと略称される)製の容器、ガラス製の容器、またはアルミニウム製の容器等が好ましく用いられる。

【0042】

【実施例】次に実施例をもって本発明を更に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0043】実施例1～4及び比較例1

表1に示した(a)のビニル芳香族炭化水素-共役ジエンブロック共重合体、表2に示した(b)のビニル芳香族炭化水素系重合体をそれぞれ表4の配合処方に従ってヘンシェルミキサーで混合後、押出機で溶融しペレット化することによってブロック共重合体組成物を製造した。なお、フィルムは、まず温度210°Cで厚さ0.3mmのシートを押出成形し、その後、東洋精機製作所製の二軸延伸装置を用い表4に示した延伸温度で5倍に横一軸延伸することによって延伸フィルム作成した。

【0044】表4に各成分の配合量(質量部)とともに物性を示した。

【0045】実施例5～9及び比較例2

(イ) 热収縮性多層フィルムに用いた成分

成分(a)：表1に示すとおりのビニル芳香族炭化水素-共役ジエンブロック共重合体を用いた

【0046】

【表1】

重合体	単量体単位の割合 (質量%)	ブロック率 (質量%)	数平均分子量	透過型電子 顕微鏡観察
a 1	ブタジエン 1.6	8.4	164,000	図1
	スチレン 8.4			
a 2	ブタジエン 1.7	7.8	185,000	図2
	スチレン 8.3			
a 3	ブタジエン 1.2	6.1	178,000	図3
	スチレン 8.8			

【0047】成分(b)：表2に示すとおりの(i) (a)とは異なるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの

ブロック共重合体、(i i) ビニル芳香族炭化水素重合体、(i i i) ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリ

(i) 各重合体ペレットを200~250°Cの条件で加熱プレスし、厚さ0.1~0.5mmのシートを作製した。

(ii) このシートから適当な大きさの試験片を切り出し、23°C、50%RH室内に24時間以上保管した後、下記装置①を用いて該試験片である重合体に固有な損失弾性率を温度を変化させながら測定した。

装置①：レオメトリクス社製 固体粘弾性測定装置 RSA2 (設定温度範囲：室温~130°C、設定昇温速度：4°C/分、測定周波数：1Hz)

(3) 热収縮率：70°Cの温水中に10秒間浸漬し、次式より算出した。

热収縮率(%) = $\{ (L_1 - L_2) / L_1 \} \times 100$ 、
但し L₁：浸漬前の長さ(延伸方向)、L₂：70°C

3) 温水中に10秒間浸漬した収縮後の長さ(延伸方向)

$$\text{自然収縮率(%)} = \frac{(300.0 - L)}{300.0} \times 100 \quad (\text{式1})$$

【0055】(5) ミシン目切れ性

得られたフィルムに、カット0.7mm、ブリッジ1.4mmで収縮率の高い方向と直交する方向にミシン目を入れた後、そのフィルムを台上に置き、ミシン目の片側を手で押さえて、反対側を指で掴んで、台と平行に引き裂いた時の状態を下記の基準で評価した。

○：ミシン目に沿って切れる

(4) 自然収縮率：フィルムの自然収縮率は以下の方法で測定した。

① 热収縮率を測定した延伸フィルムと同じ条件で作製した延伸フィルムからMD方向が約75mm、TD方向が約400mmの試験片を切り出した。

② この試験片のTD方向に300.0mm間隔の標線を付けた。

③ 延伸フィルムを40°Cの環境試験機内で保管した。

④ 7日の保管後フィルムを取り出し、標線間の距離L(mm)をノギスを用いて0.1mm単位まで測定した。

⑤ 下記の式1により自然収縮率を算出した

【0054】

【数1】

△：途中でミシン目からずれる

×：ミシン目通りに切れない

【0056】表4、表5に示した結果より、本発明の热収縮性フィルムは、ミシン目切れ性に優れることがわかる。

【0057】

【表4】

	実施例				比較例
	1	2	3	4	
配合量(質量部)	a1:6.0	a2:10.0	a2:8.0	a2:7.5	a3:10.0
	b2:1	b2:1	b1:1.0	b3:5	b2:1
	b4:4.0		b5:1.0	b6:2.0	
T _g (°C)	80	70	76	73	67
延伸温度(°C)	90	81	88	83	81
热収縮率(%)	1.6	2.5	1.8	2.2	2.6
自然収縮率(%)	1.9	1.2	1.6	1.2	0.8
ミシン目切れ性	○	○	○	○	×

【0058】

【表5】

	実施例					比較例
	5	6	7	8	9	
表層および裏層 配合量	d1:10.0	d1:8.0	d1:7.0	a2:10.0	a1:6.0	d1:10.0
	d5:1	d2:2.0	d3:2.0	b1:1	b4:4.0	d5:1
中間層 配合量	a2:10.0	a1:5.5	a2:6.5	d1:8.0	d1:8.5	a3:10.0
		b4:4.5	b5:5	d3:2.0	d4:1.9	
表層/中間層比		1/8/1	1/8/1	1/8/1	1/8/1	2/6/2
中間層のT _g (°C)		70	79	74	75	78
延伸温度(°C)		83	89	85	87	90
热収縮率(%)		2.2	1.7	2.0	1.9	1.6
自然収縮率(%)		1.4	1.3	1.3	1.2	1.8
ミシン目切れ性		○	○	○	○	×

【0059】

【発明の効果】本発明のブロック共重合体組成物を用いた熱収縮性フィルムは、热収縮性、自然収縮性に優れ、更にミシン目切れ性が良好なので、これらのフィルムは各種印刷を施したラベルやキャップシール等種々の包装

用フィルムとして好適に用いることが出来る

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のブロック共重合体組成物の透過型電子顕微鏡写真(ラメラもしくはロッド)

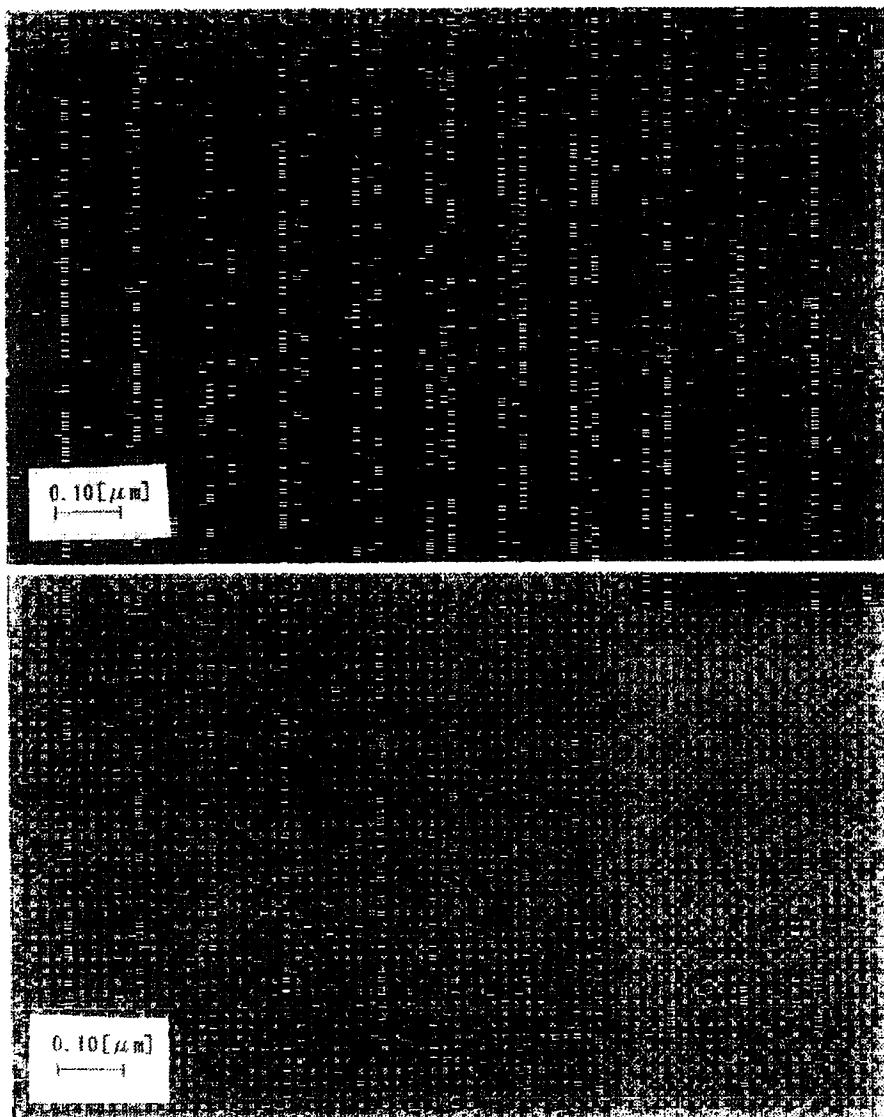
【図2】実施例2のブロック共重合体組成物の透過型

(10) 2003-94520 (P2003-94520A)

電子顕微鏡写真 (ゴム相が15nm以上の粒径の粒子)
【図3】 比較例1のブロック共重合体組成物の透過型

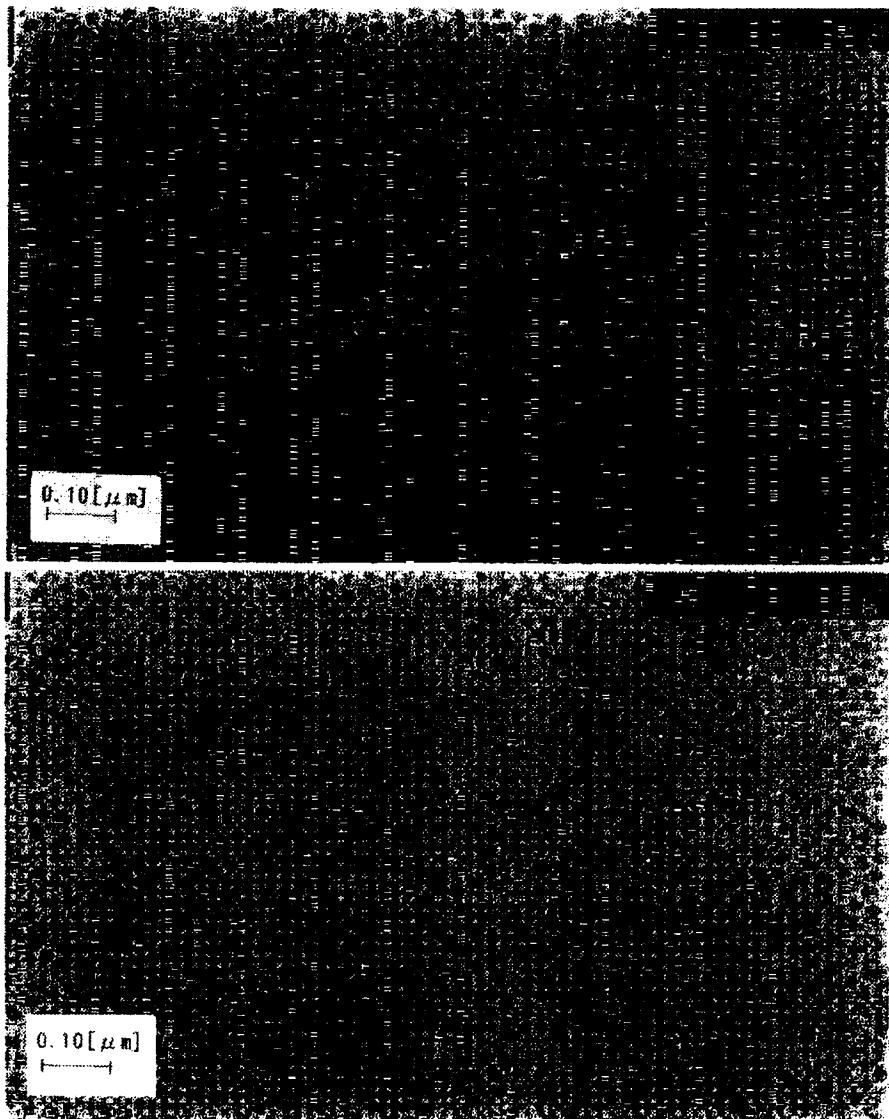
電子顕微鏡写真 (ゴム相が小分散)

【図1】

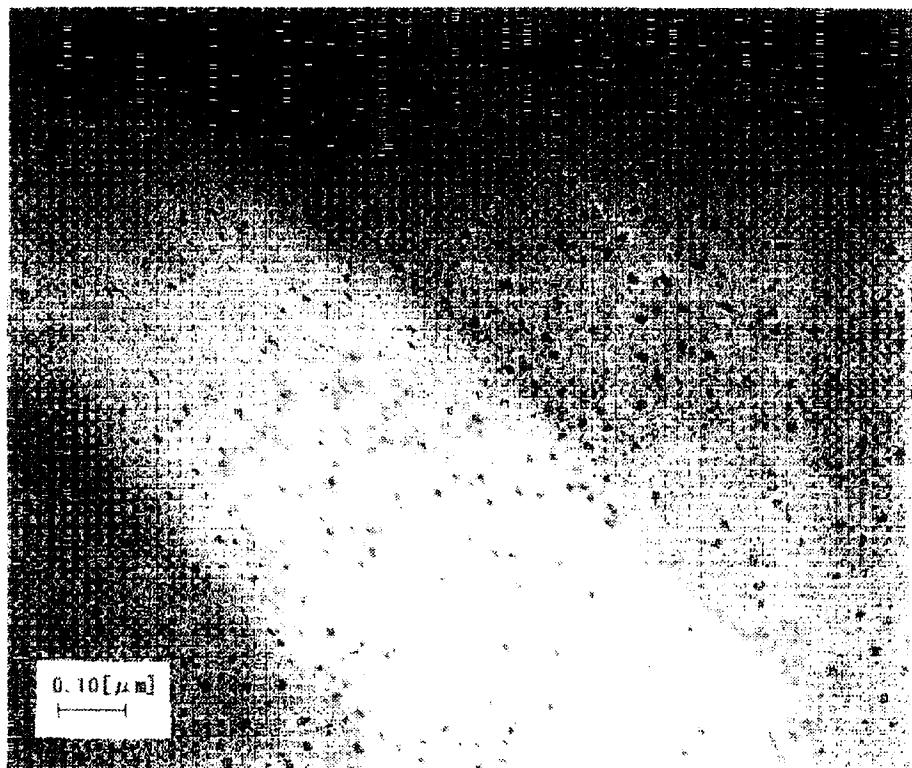


(11) 2003-94520 (P2003-94520A)

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. C1.7	識別記号	F I	(参考)
C 08 J 5/18	C E T	C 08 J 5/18	C E T 4 J 0 0 2
C 08 L 25/00		C 08 L 25/00	
53/02		53/02	
// B 29 K 25:00		B 29 K 25:00	
105:02		105:02	
B 29 L 7:00		B 29 L 7:00	

(13) 2003-94520 (P2003-94520A)

F ターム(参考) 3E067 AA11 AB99 BA21A BB14A
BB25A CA01 EB03 FA04
FB01
3E086 AB03 AD16 BA02 BA04 BA15
BA33 BB67 CA40
4F071 AA12X AA22 AA22X AA32X
AA33X AA75 AF61 BA01
BB06 BB07 BB08 BB09 BC01
BC17
4F100 AK12A AK12B AK25B AK28A
AK28B AL01B AL02A AL02B
AL06B AN00B BA02 BA07
BA15 GB90 JJ10 JK10B
JL00
4F210 AA13F AE01 AG01 AG03
RA03 RC02 RG02 RG04 RG43
4J002 BC032 BC042 BC072 BN152
BP011 BP012 FD030 FD170
GG01 GG02